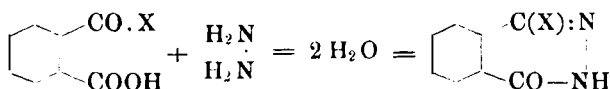


664. Hans Wölbling: Einwirkung von Hydrazin auf β -Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure resp. deren Lacton (3-Phenyl-isocumarin)¹⁾.

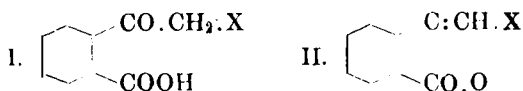
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. November 1905.)

Nach den Untersuchungen von S. Gabriel und seinen Schülern erhält man durch Einwirkung von Hydrazin auf Aldehydo- resp. Keto-*o*-Carbonsäuren gemäss der Gleichung:

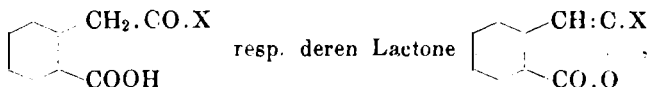


die Phtalzone, wobei auch statt der betreffenden Säuren (I) die zu-

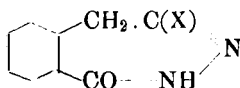


gehörigen Lactone (Phtalide, II) in Anwendung kommen können.

Benutzt man dagegen solche Keton-*o*-carbonsäuren, in denen das Carbonyl durch ein Kohlenstoffatom vom Benzolring getrennt ist, d. h. Säuren von der Constitution:

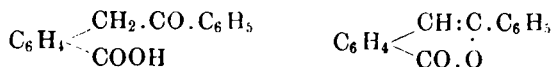


so sollten bei gleichem Reactionsverlauf Verbindungen mit einem stickstoffhaltigen, siebengliedrigen Ring



resultieren.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel habe ich derartige Versuche mit der β -Desoxybenzoïn-*o* carbonsäure resp. ihrem Lacton (= 3-Phenylisocumarin, Isobenzalphtalid)



durchgeführt und theile im Folgenden die erhaltenen Resultate mit.

¹⁾ Auszug aus des Verfassers Inaug.-Diss. Berlin 1900.

Hydrazonanhydrid der β -Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure.

2 g β -Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure, $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5, \\ COOH \end{cases}$ oder
Isobenzalptalid¹⁾, $C_6H_4 \begin{cases} CH : C \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot O \end{cases}$, wurden in 25 ccm Alkohol

gelöst, mit $\frac{3}{4}$ ccm Hydrazinhydratlösung gleich 0.4 g N_2H_4 versetzt und im Einschlussrohr zwei Stunden lang auf 100° erhitzt. In der Wärme trat vollständige Lösung ein; beim Erkalten schossen lange, weisse Nadeln vom Schmp. 202° an.

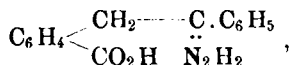
Der Körper ist unlöslich in Kalilauge, Ammoniak und in verdünnten Säuren. Starke Salzsäure oder Schwefelsäure lösen ihn, durch Verdünnen mit Wasser fiel er wieder aus. In heissem Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Essigester ist er löslich. Die Ausbeute betrug etwa 1.7 g, d. h. etwa 80 pCt. der theoretischen.

0.1652 g Sbst.: 0.4611 g CO_2 , 0.0781 g H_2O . — 0.1580 g Sbst.: 0.4414 g CO_2 , 0.0754 g H_2O . — 0.1540 g Sbst.: 16.8 ccm N (23° , 762 mm).

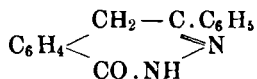
$C_{15}H_{12}N_2O$. Ber. C 76.27, H 5.17, N 11.87.

Gef. » 76.12, 76.20, » 5.25, 5.31, » 11.95.

Der Körper ist demnach isomer mit 1-Benzylphtalazon²⁾, dem er im übrigen in Krystallform, Schmelzpunkt (197° und 202°), sowie auch im chemischen Verhalten ähnelt. Er ist offenbar aus einem intermediär entstandenen Hydrazon,



durch Wasseraustritt entstanden und daher als ein Hydrazonanhydrid.



zu bezeichnen.

1. Zur *Methylierung* wurden 2 g des Hydrazonanhydrids in 20 ccm Holzgeist unter Zusatz von 2 ccm Natronlauge warm gelöst und zur abgekühlten Lösung 4 g Jodmethyl gegeben. Nach starker, freiwilliger Erwärmung gestand die Lösung beim Erkalten zu einem dicken Brei langer, weisser, asbestglänzender Nadeln vom Schmp. 133° . Das Product wird nicht von Ammoniak oder verdünnter, wohl aber von concentrirter Salzsäure aufgenommen, löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln und konnte nur aus wässrigem Holzgeist oder Weingeist ohne zu grossen Verlust umkrystallisirt werden. Ausbeute etwa 1.5 g.

¹⁾ Darstellung am bequemsten nach E. Leupold, diese Berichte 34, 2830 [1901].

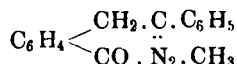
²⁾ Diese Berichte 26, 713 [1893].

0.2147 g Sbst.: 0.6028 g CO₂, 0.1114 g H₂O. — 0.1672 g Sbst.: 16.7 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₆H₁₄N₂O. Ber. C 76.80, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 76.57, » 5.74, » 11.28.

Der Körper ist also durch Eintritt von Methyl für ein Wasserstoffatom aus dem Hydrazonanhydrid entstanden und ist isomer mit dem Bromberg'schen 1.3-Benzylmethylphtalazon¹⁾.

Die Prüfung auf Methoxyl nach der Zeisel'schen Methode fiel negativ aus, sodass für die Methylverbindung die Formel:



zu wählen ist.

2. *Aethylirung*. 1 g Hydrazonanhydrid in 15 ccm Alkohol und 10 ccm 2¹/₂-fach normaler Natronlauge wird mit 3 g Jodäthyl eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schieden sich nadelförmige, farblose Krystalle vom Schmp. 142° aus. In ihrem Verhalten glichen sie der soeben beschriebenen Methylverbindung und dem 1.3-Benzyläthylphtalazon²⁾, mit dem die Verbindung isomer ist.

0.1490 g Sbst.: 0.4219 g CO₂, 0.0818 g H₂O.

C₁₇H₁₆N₂O. Ber. C 77.27, H 6.06.
Gef. » 77.24, » 6.11.

Es liegt also die erwartete Aethylverbindung vor.

Einwirkung von Stickstofftrioxyd.

Unter guter Kühlung wurde N₂O₃ durch eine Aufschlammung des Hydrazonanhydrids in Eisessig geleitet. Nach kurzer Zeit fand unter Grünfärbung und schwacher Gasentwicklung völlige Lösung statt, und wenige Minuten später schieden sich feine, weisse Nadelchen aus. Nunmehr wurde das Gemisch, da die Gasentwicklung noch andauerte, zur Beendigung der Reaction einige Stunden in Eiswasser stehen gelassen. Die Kühlung war nöthig, da bei gewöhnlicher Temperatur der entstandene Körper sich unter permanenter Gasbildung in kurzer Zeit vollständig zersetzte. Dann wurde abfiltrirt und mit kalter Essigsäure gewaschen. Die Nadelchen werden am Licht bald grün und verpuffen bei 80°. In verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, lösen sie sich sehr leicht in Alkohol bei gelindem Erwärmen. Bei 60° fand in dieser Lösung unter starker Gasentwicklung Zersetzung statt; beim Eindampfen hinterblieb eine zähe, grüne Masse; aus lauem Alkohol jedoch kann die Substanz durch Wasser krystallinisch wieder gefällt werden.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1434 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 29, 1434 [1896].

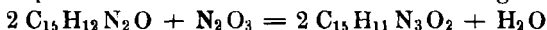
Die wasserhellen, stark doppelbrechenden Krystalle schmolzen bei 110° unter Zersetzung. Beim Aufbewahren nahm die Verbindung eine grüne Farbe an.

0.1657 g Sbst.: 0.4101 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1609 g Sbst.: 22.1 ccm N (19°, 756 mm).

C₁₅H₁₁N₃O₂. Ber. C 67.69, H 4.15, N 15.85.

Gef. » 67.50, » 4.24, » 15.67.

Der Körper war demnach im Sinne der Gleichung:



entstanden; mithin ist ein Wasserstoffatom des Hydrazonanhydrids, und zwar offenbar dasjenige der Imidogruppe, durch die Nitrosogruppe ersetzt.

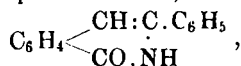
Reduction des Hydrazonanhydrids.

1.5 g Hydrazonanhydrid wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure übergossen und unter Kühlung nach und nach Zinkschnitzel zugegeben. Am Boden des Glases setzten sich dabei nach einigen Stunden graue, körnige Krystalle ab; diese wurden von der Flüssigkeit getrennt und aus vielem heissen Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen bei 197°, waren in concentrirter Salzsäure löslich und daraus durch Wasser wieder fällbar. Eine weitere Menge des Reactionsproductes konnte ich durch Verdünnen der salzsauren Zinklösung, sowie durch Uebersättigung der Lösung mit Alkali und darauffolgendes Ausäthern erhalten. Beim Zusatz des Alkalis trat Ammoniakgeruch deutlich hervor.

0.1552 g Sbst.: 8.7 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₅H₁₁NO. Ber. N 6.34. Gef. N 6.41.

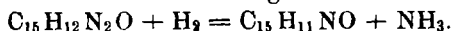
Im Hinblick auf die beim 1-Benzylphtalazon gemachten Beobachtungen war bei der Reduction das bereits auf anderem Wege¹⁾ dargestellte Isobenzal-phtalimidin,



zu erwarten.

Schmelzpunkt und Stickstoffbestimmung standen damit im Einklang; die Ueberführbarkeit in 3-Phenyl-1-chlor-isochinolin²⁾ (Schmp. 77—78°) bestätigte vollends die Identität des Reactionsproductes mit Isobenzal-phtalimidin.

Ebenso wie durch Zink und Salzsäure wurde auch durch zwei-stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.96 im Rohr auf 170° das Hydrazonanhydrid zu Isobenzal-phtalimidin und Ammoniak reducirt nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 18, 2429 [1885]. ²⁾ Diese Berichte 18, 3473 [1885].

Phosphoroxychlorid und Hydrazonanhydrid.

Unter Anlehnung an die Vorschrift zur Darstellung der Chlorphtalazine aus den Phtalazonen wurden 2 g Hydrazonanhydrid mit 10 ccm Phosphoroxychlorid eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter Rothfärbung Lösung eintrat. Nach dem Erkalten tröpfelte ich die Flüssigkeit unter Umrühren in Eiswasser; dabei schied sich eine zähe, hellbraune Masse ab. Aus der überstehenden Flüssigkeit fiel auf Zusatz von Alkalien nichts mehr aus. Das Reactionsproduct krystallisirte aus heissem Alkohol in bräunlichen, halogenfreien Blättchen (B) vom Schmp. 131°.

Da ich den Körper in prachtvollen, grossen Krystallen erhielt, so wurde eine kristallographische Bestimmung ausgeführt. Dabei ergab sich, dass monokline Tafeln nach der Basis (010) vorlagen, die ausserdem das Prisma (110) und das seitliche Pinakoïd (001) gut ausgebildet zeigten. Die Combinationskanten von (001) und (010) wurden durch Klinodiomen abgestumpft. Die Auslöschungsschiefe betrug auf dem seitlichen Pinakoïd 28° mit der Verticalachse im Krystall und zwar im stumpfen Winkel β gemessen.

Das Product zeigte schwach basische Eigenschaften; in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in der Hitze löslich, krystallisirte es aus allen Lösungen gleich gut aus.

0.1723 g Sbst.: 0.4314 g CO₂, 0.0816 g H₂O. — 0.1689 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 760 mm).

C₁₅H₁₂N₂O. Ber. C 76.27, H 5.17, N 11.87.

Gef. » 76.20, » 5.26, » 12.10.

Der Körper war demnach dem angewandten Hydrazonanhydrid der β -Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure isomer; beide haben auch, wie Hr. Dr. Landsberger nach seinem Verfahren fand, die gleiche Molekulargrösse C₁₅H₁₂N₂O.

Die Umwandlung des ursprünglichen Hydrazonanhydrids (A) in den umlagerten Körper (B) war auch schon durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zu erreichen. Die Versuche wurden mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure ausgeführt. Die Umlagerung erfolgte in wenigen Minuten. Bei Anwendung von Salpetersäure musste eine stärkere Säure vom spec. Gew. 1.2, sowie längeres Kochen vermieden werden, da sonst Zersetzung eintrat und Nebenproducte entstanden. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Die Methylverbindung des β -Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäurehydrazonanhydrids (s. o.) wurde dagegen durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht verändert.

Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf die Verbindung B.

Während, wie oben angegeben, das Hydrazonanhydrid (A) durch salpetrige Säure in seine Nitrosoverbindung übergeht, vollzieht sich die Reaction beim Isomeren B folgendermaassen: In ein Gemisch von

Eisessig und dem umgelagerten Körper B wird salpetrige Säure ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde eingeleitet. Unter starker Erwärmung entsteht eine tiefbraune Lösung, aus der sich reichlich gelbe Krystalle absetzen.

Da der entstandene Niederschlag zunächst nicht einheitlich war und je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Schmelzpunkte zeigte, so liess ich das Gemisch zur Beendigung der Reaction bis zum nächsten Tage stehen. Der Niederschlag wurde dann abfiltrirt, aus dem Filtrat durch Wasserzusatz eine weitere Menge desselben Körpers gefällt und das Reactionsproduct aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die derben, schön ausgebildeten Nadeln begannen bei etwa 230° zu sintern und schmolzen dann bei 240° .

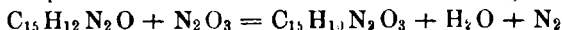
Unlöslich in Säuren, lösten sie sich in concentrirter Natronlauge mit rother Farbe und liessen sich aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren wieder ausfällen.

0.1870 g Sbst.: 0.4622 g CO_2 , 0.0660 g H_2O . — 0.1784 g Sbst.: 16.5 ccm N (21° , 764 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 67.67, H 3.76, N 10.53.

Gef. » 67.41, » 3.92, » 10.59.

Der Körper war demnach im Sinne der Gleichung



entstanden und seiner Zusammensetzung nach mit dem bereits bekannten Nitroisobenzalptalimidin¹⁾ isomer oder identisch. Schmelzpunkt und Krystallform, ebenso sein Verhalten gegen Natronlauge machten das Letztere wahrscheinlich. Zum Nachweis der Identität wurde er mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid in 3-Phenylchlornitroisochinolin²⁾ vom Schmp. 158° übergeführt. Mithin war die aus B durch N_2O_3 erhaltene Verbindung identisch mit Nitroisobenzalptalimidin, C_6H_4 $\begin{matrix} \text{C}(\text{NO}_2): \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \dots \text{NH} \end{matrix}$ Bei Einwirkung

von concentrirter Salpetersäure entsteht aus beiden Isomeren A und B Nitroisobenzalptalimidin. Während aber die Verbindung B beim Uebergiessen mit der Säure sofort stürmisch reagirte, trat beim Hydrazonanhydrid erst beim Erwärmen eine Reaction ein; da Letzteres beim Erwärmen mit Mineralsäuren, wie erwähnt, in B übergeht, so ist das Auftreten von Nitroisobenzalptalimidin in diesem Falle durch intermediäre Bildung von B zu erklären.

Condensation mit Benzaldehyd.

2 g des Körpers B wurden mit 3 g Benzaldehyd im Schwefelsäurebade erhitzt. Bei 110° trat Lösung ein, und bei 150° begann eine ruhige Dampfentwicklung, welche etwa eine halbe Stunde anhielt.

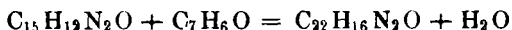
¹⁾ Diese Berichte 19, 832 [1886]. ²⁾ Diese Berichte 19, 834 [1886].

Dann unterbrach ich das Erhitzen, und die Lösung erstarrte beim Erkalten zu einer grünen, glasigen Masse, die aus wenig heissem Alkohol in grünlichen Krystallen anschoss. Die durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung und mehrfaches Umkrystallisiren aus 70-procentigem Alkohol gereinigten Krystalle schmolzen bei 116° zu einer hellgrünen Flüssigkeit und waren in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; Ausbeute etwa 1.8 g.

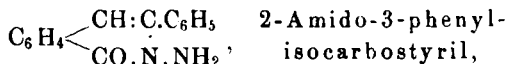
0.1665 g Sbst.: 0.4969 g CO₂, 0.0761 g H₂O. — 0.1477 g Sbst.: 11 ccm N (14.2°, 756 mm).

C₂₂H₁₆N₂O. Ber. C 81.48, H 4.94, N 8.64.
Gef. » 81.40, » 5.08, » 8.83.

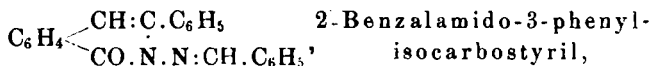
Der Körper war demnach aus der Verbindung B und Benzaldehyd nach der Gleichung



entstanden. Das Hydrazonanhydrid (A) reagirt dagegen unter denselben Bedingungen nicht mit Benzaldehyd¹⁾. Es liegt daher nahe, in dem Körper (B) eine Amidogruppe anzunehmen, d. h. ihn als



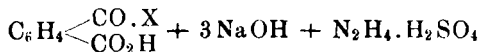
aufzufassen, und die aus ihm durch Benzaldehyd hervorgegangene Verbindung C₂₂H₁₆N₂O als



anzusprechen.

Hydrazin und β -Desoxybenzoin-*o*-carbonsäure in alkalischer Lösung.

Zur Darstellung der Phtalazone werden bekanntlich aromatische Keton- oder Aldehyd-*o*-Carbonsäuren in äquivalenten Mengen Natronlauge gelöst, mit Hydrazinsulfat und Natronlauge entsprechend den Mengen



versetzt und erhitzt (s. Einleitung).

Als ich nun versuchte, in dieser Weise β -Desoxybenzoin-*o*-carbonsäure umzusetzen, blieb die Lösung klar, und durch Ansäuern wurde die unveränderte Säure wieder gefällt. Als ich jedoch Versuche mit wechselnden Mengen des Alkalis anstellte, erhielt ich in einigen Fällen beim Lösen der wieder gefällten Säure in Alkohol einen kleinen Rück-

¹⁾ Auch nicht bei 180°.

stand eines gelben, ammoniaklöslichen Körpers. Ich konnte schliesslich feststellen, dass derselbe in grösserer Menge entstand, wenn ich einen erheblichen Ueberschuss von Alkali anwandte und folgendermaassen verfuhr.

4 g β -Desoxybenzoin-*o*-carbonsäure, in 40 ccm 2¹/₂-fach normaler Natronlauge gelöst, wurden auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 2 g Hydrazinsulfat und 6 ccm derselben Natronlauge versetzt und etwa 24 Stunden lang auf 100° erhitzt

Als ich dann die Lösung vorsichtig ansäuerte, fiel eine dunkelbraune, ölige Masse aus, welche zähflüssig wurde und sich beim Umrühren am Glasstabe festsetzte, sodass sie von der erst später beim Erkalten ausfallenden, unverändert gebliebenen β -Desoxybenzoin-*o*-carbonsäure leicht mechanisch getrennt werden konnte.

Das Reactionsproduct wurde beim Erkalten fest und zerbröckelte beim Erwärmen mit Alkohol zu einem gelben, krystallinischen Pulver. Es wurde zur Entfernung etwa anhaftender β -Desoxybenzoin-*o*-carbonsäure kurze Zeit mit Alkohol gekocht.

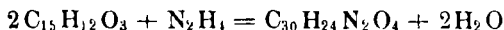
Das Product war in Benzol, Ligroin, Aceton und Essigester unlöslich; aus einer heissen Lösung in Aethylbenzoat oder Nitrobenzol konnten keine Krystalle erhalten werden, da sich der Körper durch die Hitze zersetzt hatte. Nur aus einer grossen Menge heissen Alkohols, etwa 100 ccm auf 0.1 g. konnte der Körper umkrystallisirt werden; er bildete dann schwach doppelbrechende, mikroskopische, citronengelbe Nadeln, schmolz bei 226° unter Aufblähen und reducirte Fehling'sche Lösung in der Hitze nicht. In Ammoniak war er löslich. Ausbeute etwa 2 g.

0.1338 g Sbst.: 0.3707 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1463 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 758 mm).

C₃₀H₂₄N₂O₄. Ber. C 75.63, H 5.07, N 5.88.

Gef. » 75.56, » 5.22, » 5.78.

Der Körper war demnach aus β -Desoxybenzoin-*o* carbonsäure und Hydrazin im Sinne der Gleichung



entstanden.

Zur Ermittlung der Anzahl der Carboxylgruppen war die Herstellung des Silbersalzes erforderlich. Die Säure wurde daher in Barytwasser gelöst, das überschüssige Barythydrat durch Kohlensäure gefällt, die Lösung kurz aufgekocht, filtrirt und im Dunkeln mit Silbernitrat versetzt. Es entstand ein weisser, flockiger Niederschlag, der nach dem Absetzen filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Das trockne Salz war lichtbeständig: in heissem Wasser löste es sich leicht unter sofortiger Bildung eines Silberspiegels. Es schmolz bei 109° und zersetzte sich unter ruhiger Gasentwicklung bei 130°.

0.2150 g Subst.: 0.0671 g Ag.

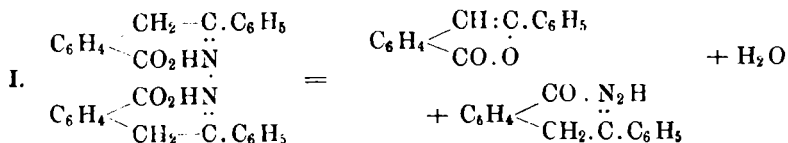
$C_{30}H_{22}N_2O_4Ag_2$. Ber. Ag 31.30. Gef. Ag 31.35.

Die Säure selbst wurde beim Erhitzen auf 230—240° unter Wasserabgabe zersetzt. Das Zersetzungsproduct war ein dunkles, zähflüssiges Oel; dieses ging beim Erwärmen mit Kalilauge theilweise in Lösung. Aus ihr fiel durch Salzsäure β -Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure, $C_{18}H_{12}O_2$, aus. Der von Kalilauge nicht gelöste Theil gab in Eisessiglösung mit N_2O_3 behandelt Nitroisobenzalptalimidin vom Schmp. (240°).

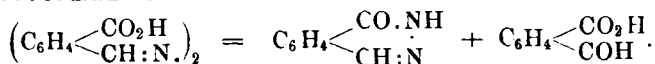
Diese Reactionen des Zersetzungsproductes lassen sich leicht erklären, wenn man eine Spaltung der Säure im Sinne der Gleichung:



d. h. in das Hydrazonanhydrid (resp. sein Umlagerungsproduct B), Isobenzalptalid und Wasser annimmt. Man kann sie als eine Azinsäure (I) auffassen, und der Zerfall durch Hitze:



wäre alsdann ähnlich dem der analog gebauten Diphtalaldehydsäure C. Liebermann's:



665. Albert Lieck: Einwirkung von Hydrazin auf *m*-Tolylisocumarin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. November 1905.)

Im Anschluss an die vorhergehende Abhandlung von H. Wölb ling habe ich geprüft, ob Homologe des Phenylisocumarins gleichfalls Hydrazonanhydride bilden, und ob auch Letztere zur Umlagerung befähigt sind.

Als Ausgangsmaterial wählte ich das *m*-Xylalptalid Heilmann's¹⁾ welches ich aber nicht auf dem von ihm eingeschlagenen Wege über das Dinitrür, sondern unter Anlehnung an das von F. Bethmann²⁾ befolgte Verfahren in das isomere *m*-Tolylisocumarin verwandelte.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3169 [1890]. ²⁾ Diese Berichte 32, 1106 [1899].